

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-30389

(P 2002-30389A)

(43) 公開日 平成14年1月31日(2002.1.31)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C22C 38/00	302	C22C 38/00	302 R 5C027
38/08		38/08	5C031
H01J 9/14		H01J 9/14	G
29/07		29/07	Z

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-215644(P 2000-215644)

(22) 出願日 平成12年7月17日(2000.7.17)

(71) 出願人 397027134

日鉱金属株式会社

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 黒崎 郁也

茨城県日立市白銀町1丁目1番2号日鉱金

属株式会社技術開発センター内

(74) 代理人 100067817

弁理士 倉内 基弘 (外1名)

Fターム(参考) 5C027 HH02

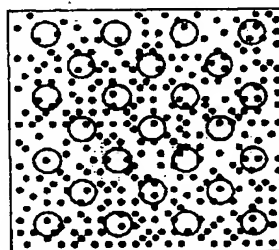
5C031 EE05 EE06 EH05

(54) 【発明の名称】 エッチング穿孔性に優れたFe-Ni系合金シャドウマスク用素材

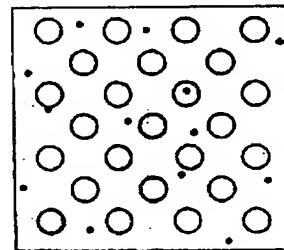
(57) 【要約】

【課題】 電子線透過孔径のばらつきがないエッチング穿孔性に優れたシャドウマスク用素材の提供。

【解決手段】 Niを34-38%そしてMnを0.5%以下並びに必要な応じBを5-40ppmおよびNを5-40ppm含有し、残部Feおよび不可避免の不純物もしくは随伴元素-ただし、C:0.10%以下、Si:0.30%以下、Al:0.30%以下、S:0.005%以下、P:0.005%以下-から成るFe-Ni系合金シャドウマスク用素材において、素材表面に、直径が0.01-5μmの析出物および介在物を2000個/mm²以上分散せしめたことを特徴とする、エッチング穿孔時の孔径の均一性に優れるシャドウマスク用素材。これをエッチング加工することにより、エッチング穿孔部の孔径ばらつきのない、孔径の均一性に優れる電子線透過孔を形成したシャドウマスク用素材が得られる。



(a) エッチング穿孔部の孔径ばらつき未発生



(b) エッチング穿孔部の孔径ばらつき発生

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量百分率(%)に基づいて(以下、%と表記する)、Niを34~38%そしてMnを0.5%以下含有し、残部Feおよび不可避免の不純物もしくは随伴元素—ただし、C:0.10%以下、Si:0.30%以下、Al:0.30%以下、S:0.005%以下、P:0.005%以下—から成るシャドウマスク用Fe-Ni系合金素材において、該素材表面に、直径が $0.01\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ の析出物および介在物を2000個/ mm^2 以上分散せしめたことを特徴とする、電子線透過孔をエッチング穿孔するに際しての孔径の均一性に優れるシャドウマスク用素材。

【請求項2】 質量百分率(%)に基づいて(以下、%と表記する)、Niを34~38%そしてMnを0.5%以下並びにBを5~40ppmおよびNを5~40ppm含有し、残部Feおよび不可避免の不純物もしくは随伴元素—ただし、C:0.10%以下、Si:0.30%以下、Al:0.30%以下、S:0.005%以下、P:0.005%以下—から成るシャドウマスク用Fe-Ni系合金素材において、該素材表面に、直径が $0.01\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ の析出物および介在物を2000個/ mm^2 以上分散せしめたことを特徴とする、電子線透過孔をエッチング穿孔するに際しての孔径の均一性に優れるシャドウマスク用素材。

【請求項3】 質量百分率(%)に基づいて(以下、%と表記する)、Niを34~38%そしてMnを0.5%以下含有し、残部Feおよび不可避免の不純物もしくは随伴元素—ただし、C:0.10%以下、Si:0.30%以下、Al:0.30%以下、S:0.005%以下、P:0.005%以下—から成るシャドウマスク用Fe-Ni系合金素材において、該素材表面に、直径が $0.01\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ の析出物および介在物を2000個/ mm^2 以上分散せしめた母地に電子線透過孔を形成したことを特徴とする、エッチング穿孔による孔径の均一性に優れる電子線透過孔を形成したシャドウマスク用素材。

【請求項4】 質量百分率(%)に基づいて(以下、%と表記する)、Niを34~38%そしてMnを0.5%以下並びにBを5~40ppmおよびNを5~40ppm含有し、残部Feおよび不可避免の不純物もしくは随伴元素—ただし、C:0.10%以下、Si:0.30%以下、Al:0.30%以下、S:0.005%以下、P:0.005%以下—から成るシャドウマスク用Fe-Ni系合金素材において、該素材表面に、直径が $0.01\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ の析出物および介在物を2000個/ mm^2 以上分散せしめた母地に電子線透過孔を形成したことを特徴とする、エッチング穿孔による孔径の均一性に優れる電子線透過孔を形成したシャドウマスク用素材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細エッチングにより加工されるシャドウマスクに用いられるFe-Ni系合金素材に関し、特にエッチング加工により電子線の透過孔を穿孔したときに、均一な孔径を有する電子線透過孔が得られるFe-Ni系合金シャドウマスク用素材に関するものである。本発明はまた、エッチング穿孔による孔径の均一性に優れる電子線透過孔を形成したFe-Ni系合金シャドウマスク用素材にも関係する。

【0002】

【従来の技術】従来、カラーブラウン管用シャドウマスクには一般に軟鋼が使用されていた。しかし、ブラウン管を連続使用すると、シャドウマスクは電子線の照射によって温度が上昇し、熱膨張によって蛍光体と電子線の照射位置が一致しなくなり色ズレを生じる。つまり、カラー受像管を動作させた際、シャドウマスクの開孔を通過する電子ビームは全体の1/3以下であり、残りの電子ビームはシャドウマスクに射突するため、シャドウマスクの温度上昇が起こるのである。そこで、近年、カラーブラウン管用のシャドウマスクの分野でも、色ズレの観点から低熱膨張係数の「36合金」と呼ばれるFe-Ni系合金が使用されている。

【0003】Fe-Ni系合金シャドウマスク用素材の製造方法として、所定のFe-Ni系合金を例えばVIM炉での真空溶解もしくはLFでの炉外精練による溶製後、インゴットに铸造し、鍛造後、熱間圧延し、スラブの表面の酸化スケールを除去し、冷間圧延と焼鈍(再結晶焼鈍)を繰り返し、最終焼鈍後、厚さ0.3mm以下の所定のシート厚みまで仕上げる最終冷間圧延が施される。その後、スリットして所定板幅としてシャドウマスク用素材を得る。シャドウマスク用素材は、脱脂後、フォトレジストを両面に塗付し、そしてパターンを焼き付けて現像後、エッチング液にて穿孔加工され、個々に切断されてフラットマスクになる。フラットマスクは、非酸化性雰囲気中で焼鈍されてプレス加工性を付与された後(ブリアニール法ではこの焼鈍がエッチング前に最終圧延材に対して行なわれる)、プレスによりマスク形態に球面成形される。そして最後に、球面成形されたマスクは、脱脂後、水蒸気又は燃焼ガス雰囲気中で黒化処理を施されて表面に黒化酸化膜を形成する。こうしてシャドウマスクが作製される。本発明においては、最終冷間圧延後に電子線透過孔の穿孔のためのエッチングに供される材料を総称してシャドウマスク用素材という。また、フラットマスクを含め、電子線透過孔を形成したプレス成形前の素材も電子線透過孔を形成したシャドウマスク用素材として包括される。

【0004】こうしたシャドウマスクは、一般的に塩化第2鉄水溶液を使用しての周知のエッチング加工により電子線の透過孔を形成する。エッチング加工は、フォトリソグラフィ技術を適用し、合金帯の片側表面に例え

10

20

30

40

50

ば直径 80 μm の真円状開口部を多数有し、もう一方の表面の相対する位置に例えば直径 180 μm の真円状開口部を有するレジストマスクを形成した後に、塩化第二鉄水溶液をスプレー状に吹き付けることにより行われる。

【0005】このエッチング加工により、微小開口部が緻密に整列したシャドウマスクが得られるが、エッチング条件の局所的なばらつき等に起因して、開口部の直径にばらつきが生じる。このばらつきが大きくなると、シャドウマスクをブラウン管に組み込んだときに色ズレが生じ製品として不適合になる。従来より、この開口部径のばらつきが、シャドウマスクをエッチング加工する際の歩留を低下させ、コスト増大の要因となっていた。

【0006】エッチング加工穿孔性の改善に関しては、過去、種々の検討がなされており、材料面では、例えば、特開平 05-311357 号は、圧延面への {100} 面の集合度を 35% 未満とすることにより結晶方位をランダムとすることを提唱している。特開平 5-311358 号は、圧延平衡断面の単位面積あたりの介在物圧延方向総長さを規制することを記載している。また、特開平 7-207415 号は、Mn、S 濃度を規制し、更に Si、C 濃度を規制し、加えて酸化物系介在物の断面清浄度を規制することによりエッチング加工穿孔性を改善することを記載している。これらは、全体的な集合組織の規制および介在物の規制に係るものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者らが鋭意研究を行った結果、このような公知技術では防げない、部分的に生じるエッチング不良（周囲と比較してのエッチングの過剰進行）、その結果としての電子線透過孔の孔径のばらつき現象が存在することが見出された。こうしたエッチング不良は、エッチングにより電子線透過孔を形成した後のシャドウマスク用素材を光に透かして観察するとき、孔近傍が明るく光って見えるもので、きわめて局所的な孔周囲のエッチング不良であり、孔径が目標準より大きくなる傾向にある。

【0008】そこで、本発明は、エッチングにより電子線透過孔を形成する際に局所的なエッチング不良である、エッチング穿孔部の孔径ばらつきが生じない Fe-Ni 系合金素材を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を達成すべく、従来になく全く新しい観点から、上記局所的な腐食異常の発生する原因について鋭意研究を行った。その結果、Fe-Ni 系合金素材においてエッチングにより電子線透過孔を形成する際に素材中に存在する微細な析出物および介在物が大きく影響を与えていることを究明するに至った。微細な析出物および介在物が素材全体に多く存在する Fe-Ni 系合金素材では、こうした局所的なエッチング不良である、エッチング穿

孔部の孔径ばらつきが発生しにくいことを見出すに至った。この場合、素材表面に 0.01 μm ~ 5 μm の大きさの析出物および介在物の存在頻度が 2000 個/ mm^2 以上になると上記ばらつき発生抑制効果が発現することが判明した。

【0010】析出物および介在物の粒子の成分を同定した結果、BN、TiN、AlN 等の窒化物、MnO、MgO、CaO、TiO、Al₂O₃、SiO₂ 等の酸化物、MnS、CaS、MgS₂ 等の硫化物、TiC、SiC 等の炭化物等であった。こうした析出物および介在物の粒子は、希塩酸、希硫酸等の酸性溶液中に試料を浸漬し、活性溶解領域の電位で数秒~数十秒アノード溶解した後ピット（孔食）として現出し、従って析出物および介在物の粒子は、ピット密度（個/ mm^2 ）によって存在頻度を評価できることも判明した。

【0011】微小な介在物若しくは析出物がエッチング開口部直径のばらつきを抑制する機構の詳細は明らかではないが、以下のように推定することができる：本発明と関与する Fe-Ni 系合金は、一般に塩化第二鉄水溶液を用いシャドウマスクにエッチング加工される。この際、レジスト膜を材料に塗布して開口しない部分を被覆し、開口する部分のみに塩化第二鉄水溶液が当たるようにする。この開口部に微細な介在物もしくは析出物（以下、介在物と記述する）が存在すると、この介在物が腐食の起点として作用し、母地のエッチングが促進される。すべての開口部に介在物が存在しなければ、どの開口部も同様なエッチング状態となり、孔径のばらつきは生じない。しかし、現実の工業生産においては、介在物を皆無にするのは難しく、いくつかの開口部には腐食の起点となる介在物がある確率で存在する。このような腐食の起点がある開口部では、その周辺の起点のない開口部よりエッチング速度が速くなり、開口径がより大きくなる。更に、起点のある開口部では、その周辺の起点のない開口部より早くエッチングが開始するために、起点のある開口部が電気化学的にアノードとなり、起点の存在しない開口部がカソードとなる。この場合、腐食速度の差は一層大きくなり、エッチング終了後の開口径の差も大きくなる。一方、素材が微細な介在物を或る頻度以上に含有すれば、どの開口部にも均等に介在物が存在することができ、開口部の直径にばらつきが生じなくなる。従って、本発明における前記エッチング穿孔部の孔径のばらつきは、腐食の起点となる介在物が或る頻度以下でしか存在しないため、介在物の素材全体を通しての分布の均一性が失われ、平均的に介在物と係わる大半の開口部とは違って、介在物と係わらない開口部もしくは介在物との係わりの程度が大きい開口部もしくは介在物との係わり状態を異にする開口部が発生し、腐食速度の差が生じることによる孔壁面、孔輪郭部、孔径等と関連する、電子顕微鏡観察下での局所的なエッチング不良と云うことができ、開口部直径のばらつきとして評価する

ことができる。介在物の存在は上述したピットとしては1:1で確認することができる。

【0012】かように、本発明では、Fe-Ni系合金母地に微細な介在物を一定数以上、従来概念とは逆に、積極的に導入することにより、局所的なエッチング不良を排除し、開口部直径のばらつきを排除もしくは低減せんとするものである。

【0013】以上の知見および考察に基づいて、本発明は、質量百分率(%)に基づいて(以下、%と表記する)、Niを34~38%そしてMnを0.5%以下並びに必要に応じBを5~40ppmおよびNを5~40ppm含有し、残部Feおよび不可避的不純物もしくは随伴元素—ただし、C:0.10%以下、Si:0.30%以下、Al:0.30%以下、S:0.005%以下、P:0.005%以下—から成るシャドウマスク用Fe-Ni系合金素材において、該素材表面に、直径が0.01 μ m~5 μ mの析出物および介在物を2000個/mm²以上分散せしめたことを特徴とする、電子線透過孔をエッチング穿孔するに際しての孔径の均一性に優れるシャドウマスク用素材を提供するものである。なお、介在物の直径とは、その介在物を含む最小円の直径である。エッチング後の素材と関連して、本発明はまた、質量百分率(%)に基づいて(以下、%と表記する)、Niを34~38%そしてMnを0.5%以下並びに必要に応じBを5~40ppmおよびNを5~40ppm含有し、残部Feおよび不可避的不純物もしくは随伴元素—ただし、C:0.10%以下、Si:0.30%以下、Al:0.30%以下、S:0.005%以下、P:0.005%以下—から成るシャドウマスク用Fe-Ni系合金素材において、該素材表面に、直径が0.01 μ m~5 μ mの析出物および介在物を2000個/mm²以上分散せしめた母地に電子線透過孔を形成したことを特徴とする、エッチング穿孔による孔径の均一性に優れる電子線透過孔を形成したシャドウマスク用素材を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明におけるFe-Ni系合金素材のNi含有量は34~38%と規定している。これは、Ni含有量がこの範囲から外れると、熱膨張係数が大きくなり、シャドウマスク用として使用することができないためである。Mnは、熱間加工性を阻害するSを無害化するために鉄系合金に添加される。しかしながら、0.5%を超えると素材が硬くなり、その加工性が劣ることになる。従って、Mn含有量の上限を0.5%と定めた。

【0015】また、Fe-Ni系合金中に不純物または随伴元素として含有されるC、Si、AlおよびPの上限値を、それぞれ0.10%、0.30%、0.30%および0.005%と規制しているが、これは、この濃度を超えてこれら元素が含有されるとエッチング穿孔性

が阻害されシャドウマスク用素材として使用できないためである。Sは、0.005%を超えると素材の熱間加工性を著しく阻害する。従って、S含有量の上限を0.005%と定めた。この他、微細なBN粒子を導入することを目的としてBを5~40ppmおよびNを5~40ppm含有させることができる。

【0016】図1(a)、(b)は、ピットの発生数に差がある材料素材での、エッチング穿孔部の孔径ばらつきの発生しない場合(a)と、発生する場合(b)との状況を説明する模式図である。図1(a)のように素材が微細な介在物を或る頻度以上に含有すれば、どの開口部にも均等に介在物が存在することができ、エッチング穿孔部の孔径ばらつきが発生せず、開口部の直径にばらつきが生じなくなる。しかし、図1(b)におけるように、腐食の起点となる介在物が或る頻度以下でしか存在しないと、介在物と係わらない開口部もしくは介在物との係わりの程度が大きい開口部もしくは介在物との係わり状態を異にする開口部が発生し、局所的な腐食不良が生じることにより、エッチング穿孔部の孔径ばらつきが発生する。これらは、全体的に開口部直径のばらつきとして評価することができる。

【0017】介在物の観察は、酸性溶液中でアノード溶解した後、ピット状の介在物痕をEDSにより分析することにより行った。尚、介在物中、MnSについては、アノード溶解により、溶解してしまい、分析できなかった。また、介在物密度は、SEMにて、直径0.01 μ m~5 μ mのピット数を測定することにより行った。

【0018】介在物は、腐食の起点となつて、素材全体を通してのその所定の頻度での存在により、エッチング穿孔部の孔径のばらつきを抑制する効果を有する。この効果は、直径が0.01~5 μ mの介在物にのみ認められ、その個数が素材表面で2000個/mm²以上になった場合に発現する。直径が0.01 μ m未満では腐食の起点となるには小さすぎ、逆に5 μ mを超えると介在物がエッチングの障害となる可能性がある。ばらつき抑制効果を発現するに充分の頻度を実現するには介在物(およびそのピット)の個数が2000個/mm²以上が必要である。通常2500~20000個/mm²分散していることが好ましい。なお、介在物ピットの個数とは、上述した酸性溶液中でのアノード溶解後、SEM観察により測定した場合の個数である。

【0019】最初に述べたとおり、Fe-Ni系合金シャドウマスク用素材の製造方法においては、所定のFe-Ni系合金を例えばVIM炉での真空溶解もしくはLFでの炉外精練による溶製後、インゴットに casting し、鍛造後、熱間圧延し、スラブの表面の酸化スケールを除去し、冷間圧延と焼鈍(再結晶焼鈍)を繰り返し、最終焼鈍後、厚さ0.3mm以下の所定のシート厚みまで仕上げる最終冷間圧延が施される。その後、スリットして所定板幅としてシャドウマスク用素材を得る。シャドウマ

スク用素材は、脱脂後、フォトリソストを両面に塗付し、そしてパターンを焼き付けて現像後、エッチング液にて穿孔加工され、個々に切断されてフラットマスクになる。フラットマスクは、非酸化性雰囲気中で焼鈍されてプレス加工性を付与された後（プレアニール法ではこの焼鈍がエッチング前に最終圧延材に対して行なわれる）、プレスによりマスク形態に球面成形される。そして最後に、球面成形されたマスクは、脱脂後、水蒸気又は燃焼ガス雰囲気中で黒化処理を施されて表面に黒化酸化膜を形成する。こうしてシャドウマスクが作製される。具体的には、シャドウマスクに用いられるFe-Ni系合金素材の厚みは通常0.01~0.3mmであり、熱間圧延後の厚さ2~6mmの板を、冷間圧延と再結晶焼鈍を繰り返し、最終再結晶焼鈍後、最終冷間圧延により0.01~0.3mmの厚みのシャドウマスク用素材として仕上げる。この一連の工程において、介在物の生成に寄与する工程は、熱間圧延と焼鈍である。Fe-Ni系合金中に微細な析出物系の介在物を導入するためには、熱間圧延および再結晶焼鈍における材料の熱履歴を適正化する必要がある。また、再結晶を伴わない焼鈍、例えば時効処理、歪取焼鈍を実施することができる。冷間圧延では析出物系の介在物の固溶/析出は起こらないが、その加工度等が影響を与えることを考慮する必要がある。

【0020】これらの点について説明を加える。

① 熱間圧延：Fe-Ni系合金の熱間圧延は通常950~1250℃で行われるが、この温度範囲において析出物系の介在物は母地に溶解する。そこで、熱間圧延終了後の板を徐冷し、冷却過程において析出物系の介在物を析出させる。析出物系の介在物の多くの析出は900℃以下の温度で進行し、また温度が700℃未満になると析出速度が低下することから、徐冷する温度範囲としては900~700℃が適当である。

【0021】② 再結晶焼鈍：連続焼鈍ラインを用いて高温・短時間の条件で行なう場合とバッチ式焼鈍炉を用いて低温・長時間で行う場合の二通りがある。いずれの場合でも、材料の表面酸化を防止するため、加熱炉内部を水素ガスまたは水素を含有する不活性ガスで満たす必要がある。また、焼鈍後の再結晶粒の大きさを、結晶粒の平均直径が5~30μmとなるように調整する必要がある。ここで、結晶粒の平均直径とは、圧延方向に平行な断面において、日本工業規格JIS H0501に記載された切断法を準用して測定した結晶粒径である。また、組織の現出では、観察面を機械研磨で鏡面に仕上げた後、硝酸-酢酸水溶液に浸漬した。最終焼鈍後の結晶粒径が30μmを超えると、エッチングで穿孔した透過孔の壁面が荒れ、さらにエッチング速度が低下するという問題が生じる。また、中間焼鈍での結晶粒径が30μmを超えた場合、最終焼鈍後の組織が不均一（大きな結晶粒と小さな結晶粒が混在した状態）になり、透過孔の

壁面が荒れるとともに、エッチング速度が不均一となる。一方、結晶粒径を5μmより小さくすると、材料内の結晶粒径を均一にコントロールすることが難しくなる、次の冷間圧延における加工性が低下する等の問題が生じる。熱間圧延および再結晶焼鈍を任意の条件で行ない、最終圧延の後、再結晶を伴わない焼鈍を行なって析出を促すようにすることもできる。

【0022】③ 最終冷間圧延の加工度：加工度が40%を超えると、圧延集合組織が極度に発達し、エッチング速度が低下する。一方、加工度が10%を下回ると、プレス加工直前のプレス成形性を付与するための焼鈍において、未再結晶組織が残留してプレス成形性が低下する。

【0023】こうした条件を満足する熱間圧延および冷間圧延工程段階を経由することにより、エッチングにより電子線透過孔を形成する際に、局所的エッチング不良による開口部の直径のばらつきが生じないFe-Ni系合金素材が得られる。

【0024】これを電子線透過孔形成のためエッチングすることにより、介在物を多数分散せしめた素材母地に電子線透過孔を形成した、エッチング穿孔部の孔径ばらつきのない、孔径の均一性に優れる電子線透過孔を形成したシャドウマスク用素材が得られる。

【0025】

【実施例】Ni濃度および不純物（随伴元素）の濃度を、Ni：35.8~36.5%、Mn：0.2~0.5%、Si：0.02~0.3%、S：0.0005~0.005%、Al：0.01~0.3%、C：0.001~0.1%、P：0.001~0.003%、並びにBを5~40ppmおよびNを5~40ppmの範囲に調整し、次にインゴットを熱間鍛造、熱間圧延した。ついで表面の酸化スケール除去後に冷間圧延と焼鈍を繰り返し、最終冷間圧延を施し0.2mm厚さの合金帯を製造した。なお、インゴットの組成、溶製方法及びその後の熱間圧延後冷却条件、熱処理方法を前述した態様で変え、介在物若しくは析出物の量を変化させた。

【0026】図2に、以下の工程①~③にて製造した場合の腐食起点部の介在物の分析結果を示す。BN等の析出物、Al₂O₃等の介在物の存在が推測される。

①前記熱間圧延において、スラブを950℃~1250℃の温度範囲で厚みが2~6mmまで加工し、さらに熱間圧延後の冷却過程における900℃から700℃までの平均冷却速度を0.5℃/秒以下とし、

②前記再結晶焼鈍のすべてにおいて、温度を850℃~1100℃に調整しそして内部を水素または水素を含有する不活性ガスで満たした加熱炉中に材料を連続的に通板することにより、再結晶粒の平均直径を5~30μmに調整し、

③前記最終の再結晶焼鈍前の冷間圧延の加工度を50~85%とし、そして前記最終冷間圧延の加工度を10~

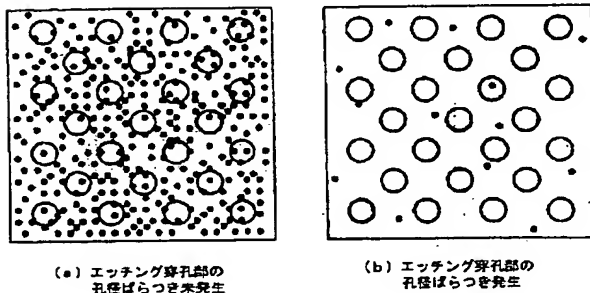
40%とする。

【0027】次に、塩酸20g/Lに試料を浸漬し、標準水素電極に対し+250mVにて60秒間アノード溶解し、0.05mm²の視野について0.5~5μmのピットについては2000倍、0.01~0.5μm未満のピットについては20000倍にてSEM観察を行い、ピット数を測定した。これらの合金帯に周知のフォトリソグラフィ技術を適用し、合金帯の片側表面に直径80μmの真円状開口部を多数有しもう一方の表面の相対する位置に直径180μmの真円状開口部を有するレジストマスクを形成した後に塩化第2鉄水溶液をスプレー状に吹き付け、孔を形成し、14インチのマスク素材を10枚作成した。表1に1ロットあたりのマスクの不良発生枚数で表した不良発生頻度とピット密度との関係を示す。10枚のマスク用素材中不良マスク数が0枚のマスク用素材を1ランク、不良マスク数が1枚のマスク用素材を2ランク、不良マスク数が2枚のマスク用素材を3ランク、不良マスク数3枚以上を4ランクとした。ここで、1~3ランクのマスク用素材を良品、4ランクのマスク用素材を不良品とした。ピット密度2000個/mm²以上において不良発生頻度は1~3ランクに入った。

【0028】

【表1】

【図1】



不良発生頻度

ピット密度 (個/mm²)

1ランク (良品)	17700
2ランク (良品)	2600
3ランク (良品)	2000
4ランク (不良品)	1770

【0029】

【発明の効果】本発明は、従来にない全く新しい観点から、エッチング穿孔部の孔径ばらつきの問題について、微小な介在物が多く存在するFe-Ni系合金素材では、エッチング加工の際に上記異常孔に起因する開口部直径のばらつきが生じにくいことの究明を通して、微細な介在物を積極的に素材に所定数以上導入することにより、エッチング加工で電子線透過孔を穿孔する際に、ミクロ的な観点からでも均一な孔径を有する透過孔が得られるFe-Ni系合金素材の開発を可能としたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】ピット (孔食) の発生数に差がある材料素材でのエッチング穿孔部の孔径ばらつきの発生しない場合 (a) と発生する場合 (b) との状況を説明する模式図である。

【図2】腐食起点部の介在物の分析結果を示す図表である。

【図2】

腐食起点部の介在物分析結果

	B	N	Mg	Al	Si	S	Ca	Cr	O
1	◎	◎	○	○	○	○		○	○
2		◎	○	◎			△		◎
3	◎	◎	△	△	△	△	△		
4			○	◎		◎	◎		◎
5	◎	◎	△	○	△	△		△	◎
6		◎		◎				○	
7		◎		◎		○			◎
8			◎	○	○	◎	○		◎
9			◎	◎	△	○	○		◎
10		◎	○	◎		○	△	○	◎
11			◎	◎	○			◎	◎
12		◎	◎	◎				○	◎
13		◎	○	◎	△	○	○	◎	◎
14				◎	○	○	◎	◎	◎
15			◎	◎		○		◎	◎
16				◎	◎		◎	◎	◎
17		◎		◎	△	△	○	◎	◎
18			◎	◎	◎		◎		◎
19		◎						○	
20			◎	◎	◎		◎		◎
	B	N	Mg	Al	Si	S	Ca	Cr	O

◎ 原子数比率が5.0%以上

○ 原子数比率が1.0~5.0%

△ 原子数比率が1.0%未満

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-030389

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.Cl.

G22C 38/00

G22C 38/08

H01J 9/14

H01J 29/07

(21)Application number : 2000-215644 (71)Applicant : NIPPON MINING & METALS
CO LTD

(22)Date of filing : 17.07.2000 (72)Inventor : KUROSAKI IKUYA

(54) Fe-Ni ALLOY STOCK FOR SHADOW MASK HAVING EXCELLENT PROPERTY
OF PIERCING BY ETCHING

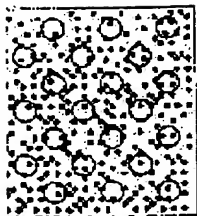


図1：エッチング後の孔径のばらつきが大きい状態

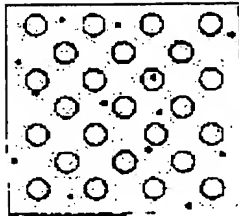


図2：エッチング後の孔径のばらつきが小さい状態

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stock for shadow masks free from dispersion of the electron beam transmission hole diameter and having excellent properties of piercing by etching.

SOLUTION: The Fe-Ni alloy stock for shadow mask having excellent uniformity of hole diameter at piercing by etching has a chemical composition consisting of 34-38% Ni, $\geq 0.5\%$ Mn and the balance Fe with inevitable impurities or accompanying element (where respective contents of C, Si, Al, S and P are made to $\geq 0.10\%$ C, $\leq 0.30\%$ Si, $\leq 0.30\%$ Al, $\leq 0.005\%$ S and $\leq 0.005\%$ P) and also containing, if necessary, 5-40 ppm B and 5-40 ppm N and in which $\geq 2,000$ pieces/mm² of precipitates and inclusions of 0.01-5 μ m diameter are dispersed at the stock surface. By applying etching to it, the stock for shadow mask in which electron beam transmission holes free from dispersion of hole diameter in the part pierced by etching and excellent uniformity of hole diameter are formed can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Based on mass percentage (%) (it is hereafter written as %), 34 - 38% and Mn are contained for nickel 0.5% or less. Remainder Fe and unescapable impurity, or company element -, however C:0.10% or less, In the Fe-nickel system alloy material for shadow masks which consists of less than [Si:0.30%], less than [aluminum:0.30%], S:0.005% or less, and P:0.005% or less the electron ray transparency characterized by making this material front face distribute the sludge and inclusion whose diameter is 0.01 micrometers - 5 micrometers two or more [2000 //mm] -- the material for shadow masks which is excellent in the homogeneity of the aperture for [a hole] carrying out etching punching

[Claim 2] Based on mass percentage (%) (it is hereafter written as %), are contained 34 - 38%, and Mn for nickel, and 5-40 ppm and 5-40 ppm N are contained for 0.5% or less and B. Remainder Fe and unescapable impurity, or company element -, however C:0.10% or less, In the Fe-nickel system alloy material for shadow masks which consists of less than [Si:0.30%], less than [aluminum:0.30%], S:0.005% or less, and P:0.005% or less the electron ray transparency characterized by making this material front face distribute the sludge and inclusion whose diameter is 0.01 micrometers - 5 micrometers two or more [2000 //mm] -- the material for shadow masks which is excellent in the homogeneity of the aperture for [a hole] carrying out etching punching

[Claim 3] Based on mass percentage (%) (it is hereafter written as %), 34 - 38% and Mn are contained for nickel 0.5% or less. Remainder Fe and unescapable impurity, or company element -, however C:0.10% or less, In the Fe-nickel system alloy material for shadow masks which consists of less than [Si:0.30%], less than [aluminum:0.30%], S:0.005% or less, and P:0.005% or less **** which made this material front face distribute the sludge and inclusion whose diameter is 0.01 micrometers - 5 micrometers two or more [2000 //mm] -- electron ray transparency -- the electron ray transparency

which is excellent in the homogeneity of the aperture by etching punching characterized by forming a hole -- the material for shadow masks in which the hole was formed

[Claim 4] Based on mass percentage (%) (it is hereafter written as %), are contained 34 - 38%, and Mn for nickel, and 5-40 ppm and 5-40 ppm N are contained for 0.5% or less and B. Remainder Fe and unescapable impurity, or company element -, however C:0.10% or less, In the Fe-nickel system alloy material for shadow masks which consists of less than [Si:0.30%], less than [aluminum:0.30%], S:0.005% or less, and P:0.005% or less- **** which made this material front face distribute the sludge and inclusion whose diameter is 0.01 micrometers - 5 micrometers two or more [2000 //mm] -- electron ray transparency -- the electron ray transparency which is excellent in the homogeneity of the aperture by etching punching characterized by forming a hole -- the material for shadow masks in which the hole was formed

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] the Fe-nickel system alloy material by which this invention is used for the shadow mask processed by detailed etching -- being related -- especially -- etching processing -- transparency of an electron ray -- the electron ray transparency which has a uniform aperture when a hole is punched -- it is related with the material for Fe-nickel system alloy shadow masks from which a hole is obtained the electron ray transparency this invention excels [transparency] in the homogeneity of the aperture by etching punching again -- it is related also to the material for Fe-nickel system alloy shadow masks in which the hole was formed

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, generally mild steel was used for the shadow mask for color Braun tubes. However, if continuous duty of the Braun tube is carried out, temperature rises by irradiation of an electron ray, according to thermal expansion, the irradiation position of a fluorescent substance and an electron ray will stop corresponding, and it will produce color gap. [a shadow mask's] That is, when operating the color picture tube, the electron beam which passes puncturing of a shadow mask is $\frac{1}{3}$ or less [of the whole], and since bombardment [the remaining electron beams / a shadow mask], the temperature rise of a shadow mask happens. Then, the Fe-nickel system alloy with which the field of the shadow mask for color Braun tubes is also called "36 Alloy" of a low-thermal expansion coefficient from a viewpoint of color gap is used in recent years.

[0003] As the manufacture method of the material for Fe-nickel system alloy shadow masks, a predetermined Fe-nickel system alloy is cast to an ingot after the ingot by refinement furnace outside by the vacuum melting or LF for example, in a VIM furnace, after forging, it hot-rolls, the scale of the front face of slab is removed, cold rolling and annealing (recrystallization annealing) are repeated, and the last cold rolling finished to predetermined sheet thickness with a thickness of 0.3mm or less is performed after the last annealing. Then, a slit is carried out and the material for shadow masks is obtained as the predetermined board width. The material for shadow masks makes a photoresist both sides with ** after degreasing, and it prints a pattern, and piercing is carried out in an etching reagent after development, it is cut separately, and becomes a flat mask. After a flat mask is annealed in a non-oxidizing atmosphere and press-working-of

sheet-metal nature is given to it (carried out to ultimate-pressure total material by the pre annealing method before this annealing etching), spherical-surface fabrication of it is carried out by the press at a mask gestalt. And after degreasing, melanism processing is performed to the mask by which spherical-surface fabrication was carried out in a steam or combustion gas atmosphere by the last, and it forms a melanism oxide film in a front face at it. In this way, a shadow mask is produced: this invention -- setting -- after the last cold rolling -- electron ray transparency -- the material with which etching for punching of a hole is presented is named generically, and it is called the material for shadow masks moreover, a flat mask -- including -- electron ray transparency -- the material before press forming in which the hole was formed -- electron ray transparency -- it is included as a material for shadow masks in which the hole was formed

[0004] etching processing of the common knowledge such whose a shadow mask generally uses ferric chloride solution -- transparency of an electron ray -- a hole is formed Etching processing applies photo lithography technology, has much perfect circle-like openings with a diameter of 80 micrometers on the single-sided front face of an alloy band, and after forming the resist mask which has perfect circle-like opening with a diameter of 180 micrometers in the position where another front face faces, it is performed by spraying ferric chloride solution in the shape of a spray.

[0005] Although the shadow mask where minute opening aligned precisely is obtained by this etching processing, it originates in local dispersion of etching conditions etc., and dispersion arises in the diameter of opening. If this dispersion becomes large, when a shadow mask is included in the Braun tube, color gap will arise and it will become incongruent as a product. Conventionally, dispersion in this diameter of opening reduced the yield at the time of carrying out etching processing of the shadow mask, and caused cost increase.

[0006] About the improvement of etching processing punching nature, the past and various examination are made and JP,05-311357,A has advocated making crystal orientation random in respect of material by making the degree of set of the {100} sides to a rolling side into less than 35%, for example. JP,5-311358,A has indicated regulating the inclusion rolling-direction total length per unit area of a rolling equilibrium profile. Moreover, JP,7-207415,A has indicated regulating Mn and S concentration, regulating Si and C concentration further, and improving etching processing punching nature by in addition regulating the cross-section cleanliness of oxide system inclusion. These are related to regulation of an overall texture, and regulation of inclusion.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, poor etching (superfluous advance

of etching in comparison with the circumference) which cannot be prevented with such well-known technology as a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly and which is produced partially and the electron ray transparency as the result -- it was found out that the dispersion phenomenon of the aperture of a hole exists such poor etching -- etching -- electron ray transparency -- the time of holding up the material for shadow masks after forming a hole to light, and observing it -- a hole -- that near shines brightly and can be seen -- it is -- a very local hole -- surrounding etching is poor and it is in the inclination for an aperture to become large from the diameter of a target

[0008] then, this invention -- etching -- electron ray transparency -- in case you form a hole, let it be a technical problem to offer the Fe-nickel system alloy material which aperture dispersion of an etching punch station with local poor etching does not produce [0009]

[Means for Solving the Problem] the above from a completely new viewpoint which is not in the former that this invention persons should attain the above-mentioned technical problem -- it inquired wholeheartedly about the cause which the local abnormalities in corrosion generate consequently, a Fe-nickel system alloy material -- setting -- etching -- electron ray transparency -- when forming a hole, the detailed sludge and detailed inclusion which exist in a material came to study having affected it greatly For the Fe-nickel system alloy material in which a detailed sludge and detailed inclusion exist for the whole material mostly, it came to find out that it is hard to generate aperture dispersion of an etching punch station with such local poor etching. In this case, when with a size of 0.01 micrometers - 5 micrometers sludge and inclusion's existence frequency became two or more [2000 //mm] on the material front face, it became clear that the above-mentioned dispersion generating depressor effect is discovered.

[0010] As a result of identifying the component of the particle of a sludge and inclusion, it was carbide, such as a sulfide of the oxide of nitrides, such as BN, TiN, and AlN, MnO, MgO, CaO and TiO, Al₂O₃, and SiO₂ grade, MnS and CaS, and MgS₂ grade, and TiC, SiC, etc. The particle of such a sludge and inclusion was immersed in the sample into acidic solutions, such as diluted hydrochloric acid and a dilute sulfuric acid, after carrying out the anodic dissolution of it for several second - dozens seconds with the potential of an activity dissolution field, it was appeared as a pit (pitting), therefore the particle of a sludge and inclusion also made it clear that existence frequency could be evaluated by pit density (piece/mm²).

[0011] Although the detail of the mechanism in which minute inclusion or a minute sludge suppresses dispersion in an etching opening diameter is not clear, generally

etching processing of this invention which can be presumed as follows, and the Fe-nickel system alloy which involves is carried out at a shadow mask using ferric-chloride solution. Under the present circumstances, the portion which does not apply and carry out opening of the resist film to material is covered, and it is made for ferric-chloride solution to be only equivalent to the portion which carries out opening. If detailed inclusion or a detailed sludge (it is hereafter described as inclusion) exists in this opening, this inclusion will act as an origin of corrosion and etching of **** will be promoted. If inclusion does not exist in all openings, every opening will be in the same etching state, and dispersion in an aperture will not be produced. However, in actual industrial production, making inclusion there be nothing exists in some difficult openings by probability with the inclusion used as the origin of corrosion. In opening with the origin of such corrosion, from opening without the origin of the circumference of it, an etch rate becomes quick and the diameter of opening becomes larger. Furthermore, in opening with an origin, in order that etching may begin earlier than opening without the origin of the circumference of it, opening with an origin serves as an anode electrochemically, and opening in which an origin does not exist serves as a cathode. In this case, the difference of a corrosion rate becomes still larger and the difference of the diameter of opening after an etching end also becomes large. On the other hand, if a material contains detailed inclusion more than a certain frequency, in every opening, equally, it can exist and dispersion will not produce inclusion in the diameter of opening. Therefore, dispersion of the aperture of the aforementioned etching punch station in this invention Since the inclusion used as the origin of corrosion exists below by a certain frequency, the homogeneity of the distribution which lets the whole material of inclusion pass is lost. On the average, opening of most concerning inclusion is different and opening which differs in opening without regards to inclusion, opening with the large grade [inclusion] of relation, or a relation state with inclusion occurs. the porous wall side by the difference of a corrosion rate arising, and a hole -- it can be called local poor etching under electron microscope observation relevant to the profile section, an aperture, etc., and can evaluate as dispersion in an opening diameter Existence of inclusion can be checked by about 1:1 as a pit mentioned above.

[0012] ** -- by this invention, a concept introduces detailed inclusion into Fe-nickel system alloy **** positively conversely conventionally more than fixed numbers like -- local poor etching -- eliminating -- dispersion in an opening diameter -- exclusion -- or -- it is going to decrease -- it is a thing

[0013] It is based on the above knowledge and consideration. this invention Based on

mass percentage (%) (it is hereafter written as %), 5-40 ppm and 5-40 ppm N are contained [nickel / 34 - 38%, and Mn] for B 0.5% or less and if needed. Remainder Fe and unescapable impurity, or company element -, however C:0.10% or less, In the Fe-nickel system alloy material for shadow masks which consists of less than [Si:0.30%], less than [aluminum:0.30%], S:0.005% or less, and P:0.005% or less the electron ray transparency characterized by making this material front face distribute the sludge and inclusion whose diameter is 0.01 micrometers - 5 micrometers two or more [2000 //mm] -- the material for shadow masks which is excellent in the homogeneity of the aperture for [a hole] carrying out etching punching is offered In addition, the diameter of inclusion is the minimum diameter of circle containing the inclusion. In relation to the material after etching, this invention is based on mass percentage (%) again. 5-40 ppm and 5-40 ppm N are contained [nickel (%) / nickel / is written hereafter) / 34 - 38%, and Mn] for B 0.5% or less and if needed. Remainder Fe and unescapable impurity, or company element -, however C:0.10% or less, In the Fe-nickel system alloy material for shadow masks which consists of less than [Si:0.30%], less than [aluminum:0.30%], S:0.005% or less, and P:0.005% or less **** which made this material front face distribute the sludge and inclusion whose diameter is 0.01 micrometers - 5 micrometers two or more [2000 //mm] -- electron ray transparency -- the electron ray transparency which is excellent in the homogeneity of the aperture by etching punching characterized by forming a hole -- the material for shadow masks in which the hole was formed is offered

[0014]

[Embodiments of the Invention] nickel content of the Fe-nickel system alloy material in this invention has specified it as 34 - 38%. This is because a coefficient of thermal expansion cannot become large and it cannot be used as an object for shadow masks, when nickel content separates from this range. Mn is added by the iron system alloy in order to make harmless S which checks hot-working nature. However, when it exceeds 0.5%, a material becomes hard and the processability will be inferior. Therefore, the upper limit of Mn content was determined as 0.5%.

[0015] Moreover, although the upper limit of C, Si, Al, and P which are contained as an impurity or a company element in a Fe-nickel system alloy is regulated with 0.10%, 0.30%, 0.30%, and 0.005%, respectively, when these elements contain this exceeding this concentration, it is because etching punching nature is checked and it cannot be used as a material for shadow masks. S will check the hot-working nature of a material remarkably, if it exceeds 0.005%. Therefore, the upper limit of S content was determined as 0.005%. In addition, 5-40 ppm and 5-40 ppm N can be made to contain B for the

purpose of introducing detailed BN particle.

[0016] Drawing 1 (a) and (b) are (a) and a ** type view which explains a situation with (b) when generating, when aperture dispersion of an etching punch station in the material material which has a difference in the occurrences of a pit does not occur. If a material contains detailed inclusion like drawing 1 (a) more than a certain frequency, in every opening, it can exist, aperture dispersion of an etching punch station will not generate inclusion equally, and dispersion will not arise in the diameter of opening. However, if the inclusion [as / in drawing 1 (b)] used as the origin of corrosion exists below by a certain frequency, opening which differs in opening without regards to inclusion, opening with the large grade / inclusion / of relation, or a relation state with inclusion will occur, and when local poor corrosion arises, aperture dispersion of an etching punch station will occur. On the whole, these can be evaluated as dispersion in an opening diameter.

[0017] Observation of inclusion was performed by analyzing pit-like inclusion marks by EDS, after carrying out an anodic dissolution in an acidic solution. In addition, an anodic dissolution has not dissolved and analyzed MnS among inclusion. Moreover, inclusion density was performed by measuring the number of pits with a diameter of 0.01 micrometers - 5 micrometers in SEM.

[0018] Inclusion serves as an origin of corrosion and it has the effect which suppresses dispersion in the aperture of an etching punch station by existence by the predetermined frequency which lets the whole material pass. This effect is accepted only in the inclusion whose diameter is 0.01-5 micrometers, and when the number becomes two or more [2000 //mm] on a material front face, it is discovered. If a diameter is too small for becoming the origin of corrosion in less than 0.01 micrometers and it exceeds 5 micrometers conversely, inclusion may serve as an obstacle of etching. Two or more [2000 //mm] need the number of inclusion (and the pit) to realize sufficient frequency to discover dispersion depressor effect. Usually, it is desirable that 2500-20000 pieces /are distributing two times mm. In addition, the number of an inclusion pit is the number at the time of measuring by SEM observation after the anodic dissolution in the inside of the acidic solution mentioned above.

[0019] In the manufacture method of the material for Fe-nickel system alloy shadow masks, a predetermined Fe-nickel system alloy is cast to an ingot after the ingot by refinement furnace outside by the vacuum melting or LF for example, in a VIM furnace, after forging, it hot-rolls, the scale of the front face of slab is removed, cold rolling and annealing (recrystallization annealing) are repeated, and the last cold rolling finished to predetermined sheet thickness with a thickness of 0.3mm or less is performed after the

last annealing as stated first. Then, a slit is carried out and the material for shadow masks is obtained as the predetermined board width. The material for shadow masks makes a photoresist both sides with ** after degreasing, and it prints a pattern, and piercing is carried out in an etching reagent after development, it is cut separately, and becomes a flat mask. After a flat mask is annealed in a non-oxidizing atmosphere and press-working-of-sheet-metal nature is given to it (carried out to ultimate-pressure total material by the pre annealing method before this annealing etching), spherical-surface fabrication of it is carried out by the press at a mask form. And after degreasing, melanism processing is performed to the mask by which spherical-surface fabrication was carried out in a steam or combustion gas atmosphere by the last, and it forms a melanism oxide film in a front face at it. In this way, a shadow mask is produced. Specifically, the thickness of the Fe-nickel system alloy material used for a shadow mask is usually 0.01-0.3mm, repeats cold rolling and recrystallization annealing and finishes a board with a thickness [after hot rolling] of 2-6mm as a material for shadow masks with a thickness of 0.01-0.3mm with the last cold rolling after the last recrystallization annealing. In this process of a series of, the processes which contribute to generation of inclusion are hot rolling and annealing. In order to introduce the inclusion of a detailed sludge system into a Fe-nickel system alloy, it is necessary to rationalize the heat history of the material in hot rolling and recrystallization annealing. Moreover, annealing without recrystallization, for example, an aging treatment, and stress relief tempering can be carried out. In cold rolling, although dissolution/deposit of the inclusion of a sludge system do not take place, the workability etc. needs to take affecting it into consideration.

[0020] Explanation is added about these points.

** Hot rolling : although hot rolling of a Fe-nickel system alloy is usually performed at 950-1250 degrees C, in this temperature requirement, the inclusion of a sludge system dissolves in ****. Then, the board after a hot rolling end is annealed and the inclusion of a sludge system is deposited in a cooling process. As a temperature requirement annealed from deposit speed falling if many deposits of the inclusion of a sludge system advance at the temperature of 900 degrees C or less and temperature becomes less than 700 degrees C, 900-700 degrees C is suitable.

[0021] ** Recrystallization annealing : there are two kinds in the case of carrying out by low temperature and the long time using the case where it carries out on condition that an elevated temperature and a short time using a continuous-annealing line, and a batch-type annealing furnace. In order to prevent scaling of material, it is necessary to fill the interior of a heating furnace with any case by the inert gas containing hydrogen

gas or hydrogen. Moreover, it is necessary to adjust the size of the recrystallization grain after annealing so that the average diameter of crystal grain may be set to 5-30 micrometers. It is the diameter of crystal grain which applied correspondingly and measured the intercept method indicated to be the average diameter of crystal grain by Japanese Industrial Standards JIS H0501 in the cross section parallel to a rolling direction here. Moreover, in appearance of an organization, after making a mirror plane to an observation side by mechanical polishing, it was immersed in nitric-acid-acetic-acid solution. the transparency punched by etching when the diameter of crystal grain after the last annealing exceeded 30 micrometers -- the wall surface of a hole is ruined and the problem that an etch rate falls further arises moreover, the case where the diameter of crystal grain in intermediate annealing exceeds 30 micrometers -- the organization after the last annealing -- an ununiformity (state, in which big crystal grain and small crystal grain were intermingled) -- becoming -- transparency -- an etch rate becomes uneven while the wall surface of a hole is ruined On the other hand, if the diameter of crystal grain is made smaller than 5 micrometers, the problem of the processability in the next cold rolling with which it becomes difficult to control the diameter of crystal grain in material uniformly falling will arise. Hot rolling and recrystallization annealing are performed on arbitrary conditions, and a deposit can be urged for annealing without recrystallization to ***** after a ultimate-pressure total.

[0022] ** Workability of the last cold rolling : if workability exceeds 40%, rolling texture will develop into a degree very much, and an etch rate will fall. On the other hand, if workability is less than 10%, in annealing for giving the press-forming nature in front of press working of sheet metal, a non-recrystallized structure will remain and press-forming nature will fall.

[0023] going via the hot rolling and cold rolling process step which satisfy such conditions -- etching -- electron ray transparency -- in case a hole is formed, the Fe-nickel system alloy material which dispersion in the diameter of opening by poor local etching does not produce is obtained

[0024] this -- electron ray transparency -- a hole -- material **** which made much inclusion distribute by *****ing for formation -- electron ray transparency -- the electron ray transparency which is excellent in the homogeneity of an aperture without aperture dispersion of an etching punch station in which the hole was formed -- the material for shadow masks in which the hole was formed is obtained

[0025]

[Example] nickel concentration and the concentration of an impurity (company element)

-- nickel:35.8-36.5%, Mn:0.2-0.5%, and Si: -- 0.02 - 0.3%, S:0.0005 - 0.005%, aluminum:0.01-0.3%, C:0.001 - 0.1%, P:0.001 - 0.003%, and B -- 5-40 ppm and N -- the range of 5-40 ppm -- adjusting -- a degree -- an ingot -- hot forging -- it hot-rolled Subsequently, cold rolling and annealing were repeated after surface scale removal, the last cold rolling was performed, and the alloy band of 0.2mm thickness was manufactured. In addition, it changed in the mode which mentioned above composition of an ingot, the ingot method and subsequent after [hot rolling] cooling conditions, and the heat treatment method, and the amount of inclusion or a sludge was changed.

[0026] The analysis result of the inclusion of the corrosion origin section at the time of manufacturing in following process ** - ** to drawing 2 is shown. Existence of sludges, such as BN, and the inclusion of aluminum₂O₃ grade is guessed.

** In the aforementioned hot rolling, thickness processes slab to 2-6mm by the 950 degrees C - 1250 degrees C temperature requirement. Furthermore, carry out the average cooling rate from 900 degrees C in the cooling process after hot rolling to 700 degrees C in 0.5 degrees C/second or less, and it sets to all the ** aforementioned recrystallization annealing. By adjusting temperature to 850 degrees C - 1100 degrees C, and carrying out plate leaping of the material continuously into the heating furnace which filled the interior with the inert gas containing hydrogen or hydrogen The average diameter of a recrystallization grain is adjusted to 5-30 micrometers, and workability of cold rolling before recrystallization annealing of the ** aforementioned last is made into 50 - 85%, and workability of the aforementioned last cold rolling is made into 10 - 40%.

[0027] Next, the sample was immersed in hydrochloric-acid 20 g/L, the anodic dissolution was carried out for 60 seconds in +250mV to the normal hydrogen electrode, SEM observation was performed [visual field / of 2 / pit / 0.5-5-micrometer] in 20000 times about the pit (2000 times and less than 0.01-0.5 micrometers) 0.05mm, and the number of pits was measured. Well-known photo lithography technology was applied to these alloy bands, after forming the resist mask which has perfect circle-like opening with a diameter of 180 micrometers in the position where it has much perfect circle-like openings with a diameter of 80 micrometers on the single-sided front face of an alloy band, and another front face faces, ferric chloride solution was sprayed in the shape of a spray, the hole was formed, and ten 14 inches mask materials were created. The relation of the poor generating frequency and pit density which were expressed with the poor generating number of sheets of the mask per one lot is shown in Table 1. The material for masks two ranks and whose number of poor masks are two sheets about the material for masks one rank and whose number of poor masks are one sheet about

the material for masks whose number for ten masks of poor among material masks is zero sheet was considered as three ranks, and three or more poor masks were considered as four ranks. Here, the excellent article and the material for masks of four ranks were made into the defective for the material for masks of one to 3 rank. Poor generating frequency went into one to 3 rank in two or more [2000 //mm] pit densities.
[0028]

[Table 1]

Poor generating frequency Pit density (piece/mm²) 1 rank (excellent article) 177002
ranks (excellent article) 26003 ranks (excellent article) 20004 ranks (defective) 1770
[0029]

[Effect of the Invention] For the Fe-nickel system alloy material in which minute inclusion exists mostly about the problem of aperture dispersion of an etching punch station from a completely new viewpoint which is not in the former, this invention the above is unusual in the case of etching processing -- through investigation of that it is hard to produce dispersion in the opening diameter resulting from a hole by introducing detailed inclusion into a material more than a predetermined number positively etching processing -- electron ray transparency -- the transparency which has a uniform aperture even from a micro viewpoint in case a hole is punched -- development of the Fe-nickel system alloy material from which a hole is obtained is enabled

[Translation done.]